

公開特許公報

昭53—122687

⑥Int. Cl. ²	識別記号	⑦日本分類	庁内整理番号	⑧公開	昭和53年(1978)10月26日
C 23 C 11/08		13(7) D 63	7128—42		
B 22 F 3/24		20(3) E 0	6816—41	発明の数	2
B 23 P 15/28		10 A 604	6735—42	審査請求	未請求
		74 A 1	6660—33		

(全 5 頁)

④被覆超硬質合金製品およびその製造法

東京都品川区西品川一丁目27番20号

①特 願 昭52—36719

②発 明 者 鷺津文男

③出 願 昭52(1977)3月31日

東京都品川区西品川一丁目27番20号

④発 明 者 菊池則文

⑤出 願 人 三菱金属株式会社

大宮市北袋町一丁目190番地

東京都千代田区大手町1丁目5番2号

同 鈴木泰雄

上尾市本町一丁目8番6号

同 大西泰次郎

⑥代 理 人 弁理士 高橋政博 外1名

明 細 書

発明の名称

被覆超硬質合金製品およびその製造法

特許請求の範囲

- (1) 周期率表4a、5a、6a族の炭化物、窒化物、炭窒化物の1種以上と、Fe、Co、Ni、W、Mo、Crの1種以上とよりなる超硬質合金を基体とし、その表面に、ジルコニウムまたはハフニウムのハロゲン化物と水素および一酸化炭素もしくは二酸化炭素あるいは両者および窒素、もしくはアンモニアあるいは両者を800℃～1200℃で反応せしめて生成したジルコニウムまたはハフニウムオキシカーボナイトライドを0.5～10ミクロンの厚みに被覆して、その上に酸化アルミニウムを0.5～5ミクロンの厚みに被覆したことを特徴とする被覆超硬質合金製品。
- (2) 周期率表4a、5a、6a族の炭化物、窒化物、炭窒化物の1種以上と、Fe、Co、Ni、W、Mo、Crの1種以上とよりなる超硬質合金を基

体とし、その表面に、ジルコニウムまたはハフニウムのハロゲン化物と水素および一酸化炭素もしくは二酸化炭素あるいは両者および窒素、もしくはアンモニアあるいは両者を800℃～1200℃で反応せしめて生成したジルコニウムまたはハフニウムオキシカーボナイトライドを0.5～10ミクロンの厚みに被覆するに際し、反応系に炭化水素を存在せしめてジルコニウムまたはハフニウムオキシカーボナイトライドの組成を任意の割合に調整し、その上にアルミニウムのハロゲン化物と水素および二酸化炭素もしくは水蒸気あるいは両者を800℃～1200℃で反応せしめて生成した酸化アルミニウムを0.5～5ミクロンの厚みに被覆することを特徴とする被覆超硬質合金製品の製造法。

発明の詳細な説明

本発明は耐摩耗性にすぐれた薄い被覆層を有する切削用および耐摩耗部品用の超硬質合金製品に関する。

従来、超硬質合金製品の耐摩耗性を向上させる

目的で、その使用面に炭化チタン、窒化チタンなどの周期表第4a、5a、6a族金属の各種炭化物、窒化物、炭窒化物、およびあるいは酸化アルミニウム、酸化ジルコニウムの単層または複層を被覆することは公知であり、切削用スローアウェイチップとして被覆超硬質合金製品は広く実用化されている。被覆物質としてもつとも広く用いられているのは炭化チタンであり、超硬質合金自体と比べ耐酸化性、潤滑性、鉄との親和力、硬度において、切削工具としてすぐれた物性を具備している。

しかしながら、炭化チタン被覆の超硬質合金は、耐逃げ面摩耗性においてはすぐれた性能を発揮するが、反面、すくい面における耐摩耗性が充分でなくこれが原因となつて限界寿命が短かい欠点があつた。

本発明者はこの点の改善につき研究の結果、特定手段によつて超硬質合金の表面にジルコニウムまたはハフニウムオキシカーボナイトライド ($Zr(C_xN_yO_z)$ 、または $Hf(C_xN_yO_z)$ 、 $x+y+z=1.0$)

を生成せしめ、これを以つて基体表面を被覆し、その上に酸化アルミニウムを被覆することにより耐すくい面摩耗性の優れた被覆超硬質合金製品をえたものである。

すなわち、本発明はジルコニウムまたはハフニウムのハロゲン化合物と水素および一酸化炭素もしくは二酸化炭素あるいは両者および窒素もしくはアンモニアあるいは両者を800℃～1200℃において反応せしめ、生成したジルコニウムまたはハフニウムオキシカーボナイトライドを以て被覆層を形成した後、その上に酸化アルミニウムを被覆した耐すくい面摩耗性の向上した被覆超硬質合金製品である。

ジルコニウムまたはハフニウムオキシカーボナイトライドに関しては、性質ならびに応用についての研究はほとんど行われていない。わずかに同族のチタンオキシカーボナイトライドに関して Kieffer 達の研究によると (R. Kieffer: Monatshefte für Chemie 103, 1130～1137, 1972)、TiC、TiN、TiO は同じ結晶構造 (立方

晶 NaCl型) で各々はすべての割合で固溶して、 TiC_xN_y (チタンカーボナイトライド)、 TiC_xO_y (チタンオキシカーバイド)、 TiN_xO_y (チタンオキシナイトライド) を生成する。同様に3化合物を固溶させた場合、すべての割合で固溶して、 $TiC_xN_yO_z$ (チタンオキシカーボナイトライド) を生成することが知られている。この場合 $TiC_xN_yO_z$ は TiC、TiN、TiO の粉末を高温で反応させて得たものである。この様に $TiC_xN_yO_z$ は一部その存在が認められているものの、構造を始め製法、性質についてはほとんど未知の状態である。

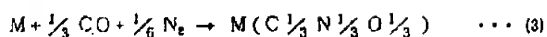
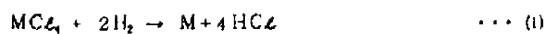
同様に、ジルコニウム、ハフニウムのオキシカーボナイトライドに関しては、良い耐摩耗性が期待されているものの研究はほとんど行われていない。

本発明はこのほとんど未知な物質である $ZrC_xN_yO_z$ または $HfC_xN_yO_z$ を化学蒸着法により、超硬質合金の表面に強固に被覆する方法を探索の結果、ジルコニウムまたはハフニウムのハロゲン化合物を800℃～1200℃の高温で水素および一

酸化炭素およびあるいは二酸化炭素および窒素およびあるいはアンモニアと反応させて超硬質合金の表面に直接 $ZrC_xN_yO_z$ または $HfC_xN_yO_z$ を生成せしめかくして得られた被覆層が従来用いられていた硬質層よりも優れた性能を有することおよびこの被覆層が酸化アルミニウムと良い親和性を示し、強固な付着強度を有することならびにこの両層が相乗して耐摩耗性を向上せしめることを見出して完成されたものである。

$ZrC_xN_yO_z$ または $HfC_xN_yO_z$ 生成反応の詳細な機構は不明であるが、以下の反応式で示される各種の反応が炉内でおけると考えられる。ここにMはZrまたはHfを表わす。

ここに示されるように $MC_xN_yO_z$ は基本的に前記4原料の反応により生成するが、その組成すなわちx、y、zの割合を任意に調整するために反応系に炭化水素を存在せしめ(例)式の反応によつてこれに関与せしめることができる。



$MC_xN_yO_z$ は主として(3)の反応で生成するものと考えられるが、 x 、 y 、 z の割合は(4)、(5)、(6)の反応により左右されると考えられる。すなわち炉内のCO分圧、 CH_4 分圧、 N_2 分圧を制御することにより任意の組成のジルコニウムまたはハフニウムオキシカーボナイトライドを生成することができる。

組成を調整するための炭化水素として上記説明ではメタンを以て代表させたがこれに限られるものではなく、飽和、不飽和の脂肪族、芳香族、脂環族のいずれも用いることができ、所望によつてC数、使用量等を選択決定する。

また反応中に超硬質合金基体中から炭素が拡散

して、(7)式の反応によつて炭化ジルコニウムまたはハフニウムを生ずるので、被覆層と基体の界面付近は炭素成分の多い組織となる。これを利用してTiCから始まり炭素濃度を連続的に変化させ得る。被覆層を形成する粒子は微粒であり、X線回折による結晶性も良い。

また、ジルコニウムまたはハフニウムのオキシカーボナイトライドの大きな特長の一つに酸化アルミニウムとの親和性の良さがあげられる。これはジルコニウムまたはハフニウムのオキシカーボナイトライドが酸素を含有するため、チタンカーバイド、チタンナイトライド、チタンカーボナイトライドに比較して酸化物との親和性が良くなるためと考えられる。このためジルコニウムまたはハフニウムオキシカーボナイトライド上に Al_2O_3 をCVD法により被覆した場合、非常に微細な結晶が均一に生成して、強固な附着強度が得られる。 Al_2O_3 は耐熱性、耐酸化性に富むため切削工具にコーティングした場合、良い耐摩耗性が得られる。特に熱反応により生ずる、すくい面摩耗には有効

である。しかし Al_2O_3 は酸化物であつて、炭化物を主体とする超硬質合金、TiC、TiNと性質を異にするため、従来では強固な付着層を形成することは困難とされていた。しかし、ジルコニウムまたはハフニウムオキシカーボナイトライドは酸素を含有するため、酸化物との親和性が良く境界において強固な結合を有するため、切削工具として酸化アルミニウムの特質を大いに利用するための積層化が可能となつたものである。ジルコニウムまたはハフニウムオキシカーボナイトライドを被覆した切削用スローアウェイチップは、炭化チタン被覆、窒化チタン被覆、炭窒化チタン被覆に比べて、すくい面における耐摩耗性が非常に良好であり、これは高速切削になる程顕著となる。これは高温における化学的な安定性がすぐれていること、特に耐酸化性、被覆材との耐反応性にすぐれていることが原因と考えられる。更に酸化アルミニウムを上層として被覆することにより、より耐酸化性、化学的安定性を高めて耐すくい面摩耗性が向上する。

一方逃げ面摩耗ではジルコニウムまたはハフニウムオキシカーボナイトライドは炭化チタンに比較してやや劣る傾向がある。これは炭化チタンに比較して、窒素、酸素を含むジルコニウムまたはハフニウムオキシカーボナイトライドは硬度が低くなるため、逃げ面摩耗の主な原因がこすり摩耗であることから、逃げ面摩耗がある程度大きくなるのはやむをえないものと考えられるがその低下はそれ程大きくなく実用上差支えはない。また組成によつて、耐摩耗性の特質は異つてくる。

$MC_xN_yO_z$ の組成において x が大きく y 、 z が小さい場合では耐逃げ面摩耗性に優れ、 y が大きく、 x 、 z が小さい場合ではMNの特質である被削材との耐反応性、耐溶着性に優れた性質が強くなる。また z の割合が多くなる程耐酸化性に優れたものとなるが、たとえば z が0.5を著しくこえる領域になると韌性および硬度が低下するので好ましくない。このように本発明においては切削条件により、これらの性質を生かした最適な組成の被覆層を選ぶことができるのであつてこれが本発明の特

長の一つである。

また、上層の酸化アルミニウムは逃げ面のこすり摩耗に有効であり、特に切込み境界、送り境界のように発熱が多く、それによる摩耗が大きい部分では有効である。この様に二重層を形成することにより、ジルコニウムまたはハフニウムオキシカーボナイトライドと、酸化アルミニウムの両方の長を生かした極めて耐摩耗性に富んだ被覆層が得られる。

被覆層の厚みはジルコニウムまたはハフニウムオキシカーボナイトライドの厚みは厚い程耐摩耗性が向上するが、酸化アルミニウムを上層として被覆することから10μを越えると靱性の低下が著しくなり好ましくない。また0.5μ未満では耐摩耗性の効果が少なくなり好ましくない。酸化アルミニウムの厚さも0.5μ未満では耐摩耗性の効果は少なく5μ以上では靱性の低下が著しくなるので好ましくない。

以下実施例をもつて説明する。

で1時間反応させた。反応終了後残留ガスを除去し、冷却して取り出したチップの表面はジルコニウムオキシカーボナイトライドの上に Al_2O_3 が2μ被覆されていた。

実施例2

下記条件により実施例1と同様にして基体をハフニウムオキシカーボナイトライドで被覆した。

HfC ₄	2 容量%
CH ₄	0.6 %
CO ₂	0.6 %
N ₂	1 %
H ₂	残
反応温度	1000℃
ガス流速	10ℓ/min
反応時間	2 時間

引き続き反応ガスを除去した後、下記条件によつて Al_2O_3 を被覆した。

Al_2O_3	2 容量%
CO ₂	3 %
H ₂	残

実施例1

特開昭53-122687(4)

基体としてWC 80%、CO 10%、TiC 8%、TaC 2% (重量%、ISO規格P30グレード)よりなる超硬質合金を用い、これを耐熱合金製反応容器内で1000℃に加熱して、ZrC₄ 2容量%、CH₄ 1容量%、CO 0.4容量%、N₂ 0.3容量%、H₂残の割合に混合された反応ガスを10ℓ/minの流速で送り込んで2時間反応させた。反応後残留ガスを除去し、冷却して取り出したチップ表面は平均5μのジルコニウムオキシカーボナイトライドで被覆された。ジルコニウムオキシカーボナイトライドの成分比は、X線マイクロアナライザーの分析および格子定数より判定して、おおよその値としてZrC_{0.7}N_{0.2}O_{0.1}であつた。次にこのジルコニウムオキシカーボナイトライド層の上に次の方法により Al_2O_3 を被覆した。すなわち、ジルコニウムオキシカーボナイトライドの場合と同様、耐熱合金製反応容器内で1000℃に加熱して Al_2O_3 2容量%、CO₂ 1容量%、H₂残の割合に混合された反応ガスを10ℓ/minの流速で送り込ん

反応温度	1000℃
ガス流速	10ℓ/min
反応時間	1 時間

得られた二重被覆超硬質合金は、下層はハフニウムオキシカーボナイトライドで、厚さは5.5μ、その成分比はHfC_{0.4}N_{0.35}O_{0.25}であり、上層は Al_2O_3 で厚さは2μであつた。

実施例3

下記条件により実施例1と同様にして基体をハフニウムオキシカーボナイトライドで被覆した。

HfC ₄	2 容量%
CO ₂	0.4 %
N ₂	1 %
H ₂	残
反応温度	950℃
ガス流速	10ℓ/min
反応時間	2 時間

被覆層は5.5μであり色は金色であつた。成分比はHfC_{0.08}N_{0.63}O_{0.29}であつた。

その後、実施例1と同一ガス条件で Al_2O_3 を被

覆した。但し、反応時間を1.5時間とし得られた Al_2O_3 層の厚さは3 μ であつた。

実施例4

実施例1～3で得られた二重被覆超硬合金切削チップの切削試験を行つた。比較例として同じ基体にTiC、TiNを各々7 μ 被覆したものおよび実施例1のチップで Al_2O_3 を被覆していないものを用いた。

切削例-1

鋼鉄連続切削 (JIS) FC-25 ブリネル硬さ $H_B 18$
 $v=250m/min$ $f=0.2mm/rev$ $t=1.5mm$

寿命比較 (すくい面摩耗200 μ または逃げ面摩耗0.4mmを寿命限界)

比較例

1. TiC	7 μ	5min
2. TiN	7 μ	10min
3. $ZrC_{0.7}N_{0.2}O_{0.1}$	5 μ	17min

実施例

1. $ZrC_{0.7}N_{0.2}O_{0.1}$	5 μ / Al_2O_3 2 μ	45min
2. $HfC_{0.4}N_{0.35}O_{0.25}$	5.5 μ / Al_2O_3 2 μ	55min
3. $HfC_{0.68}N_{0.63}O_{0.29}$	5.5 μ / Al_2O_3 3 μ	60min

切削例-2

炭素鋼の切削 JIS S30C $H_B 210$

$v=220m/min$ $f=0.25mm/rev$ $t=1.5mm$

寿命比較 (1と同じ)

比較例

1. TiC	7 μ	12min
2. TiN	7 μ	8min
3. $ZrC_{0.7}N_{0.2}O_{0.1}$	5 μ	20min

実施例

1. $ZrC_{0.7}N_{0.2}O_{0.1}$	5 μ / Al_2O_3 2 μ	45min
2. $HfC_{0.4}N_{0.35}O_{0.25}$	5.5 μ / Al_2O_3 2 μ	55min
3. $HfC_{0.68}N_{0.63}O_{0.29}$	5.5 μ / Al_2O_3 3 μ	65min

特許出願人 三菱金属株式会社

代理人 高橋 政博

外1名

BEST AVAILABLE COPY